# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-030126

(43) Date of publication of application: 31.01.2002

(51)Int.Cl.

C08F297/04 CO8L 53/02 CO8L 95/00 //(CO8L 95/00

CO8L 53:02 )

(21)Application number: 2000-214349

(71)Applicant: JAPAN ELASTOMER CO LTD

(22)Date of filing:

14.07.2000

(72)Inventor: TODA KEIICHI

NAKAMICHI YUKINORI

# (54) BLOCK COPOLYMER FOR MODIFYING ASPHALT, AND ASPHALT COMPOSITION (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an asphalt composition having a high softening point and excellent extensibility, excellent in the balance between physical properties, such as mechanical strengths, and processability and excellent in storage stability. SOLUTION: A composition used for modifying an asphalt is a block copolymer composition (C) consisting of 100-20 wt. block copolymer (A) which consists of polymer blocks comprising mainly at least two aromatic monoalkenyl compounds and polymer blocks comprising mainly at least one conjugated diene and 0-80 wt.% block copolymer (B) which consists of polymer blocks comprising mainly one aromatic monoalkenyl compound and polymer blocks comprising mainly one conjugated diene and of which the molecular weight is 1/3 to 2/3 of that of the block copolymer A, wherein (1) the molecular weight distribution of polymer blocks comprising mainly aromatic monoalkenyl compounds, in terms of the ratio of the height (H) of a peak to the half width (W) i.e., (H/W) on the chromatogram obtained by GPC, is 5 to 20, (2) the content (BS) of polymer blocks comprising mainly aromatic monoalkenyl compounds is 10-48 wt.%, and (3) the weight-average molecular weight (Mw) is 100,000 to 500,000.

#### (19) 日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002—30126 (P2002—30126A)

(43)公開日 平成14年1月31日(2002.1.31)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> C 0 8 F 297/04 C 0 8 L 53/02 95/00 | 識別記号                        | FI<br>C08F 297<br>C08L 53 |              |                | テーマコード(参考)<br>4 J 0 0 2<br>4 J 0 2 6 |
|--|-----------------------------|---------------------------|--------------|----------------|--------------------------------------|
| # (C 0 8 L 95/00<br>53: 02)                                  |                             | (C08L 95                  |              |                |                                      |
|  |                             | 審査請求                      | 未請求          | 請求項の数5         | OL (全 11 頁)                          |
| (21)出願番号   | 特願2000-214349(P2000-214349) | (71)出願人                   |              | 09<br>5ストマー株式会 |                                      |
| (22)出願日  | 平成12年7月14日(2000.7.14)       | (72)発明者                   | 戸田 圭<br>大分県ナ |                | L丁目1番2号<br>州2番地 日本エラ                 |
|  |                             | (72)発明者                   | 大分県力         |                | 州2番地 日本エラ                            |
|  |                             | (74)代理人                   |              | 02<br>伊藤 穣 (ダ  | <b>作</b> 3名)                         |
|  |                             |                           |              |                | 最終頁に続く                               |

### (54) 【発明の名称】 アスファルト改質用プロック共重合体、及びアスファルト組成物

### (57)【要約】

【課題】 高い軟化点、優れた伸度を有し、機械的強度 等の物性と加工性とのバランスに優れ、貯蔵安定性に優 れたアスファルト組成物の提供。

【解決手段】 少なくとも2個のモノアルケニル芳香族 化合物を主体とする重合体ブロックと、少なくとも1個 の共役ジエンを主体とする重合体ブロックよりなるブロ ック共量合体(A)が100~20重量%と、1個のモ ノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック と、1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックより なり、その分子量がブロック共重合体(A)の1/3~ 2/3に相当するブロック共重合体(B)が0~80重 量%よりなるブロック共重合体組成物(C)において、 ●モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロ ックの分子量分布が、GPCで得られたクロマトグラム のピークの高さ(II)と半値幅(W)の比(II/W)で 5~20であり、◎モノアルケニル芳香族化合物を主体 とする重合体ブロックの含有量(BS)が10重量%以 上、48重量%未満であり、3重量平均分子量(Mw) が10万から50万であるブロック共重合体組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2個のモノアルケニル芳香族 化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の 共役ジエンを主体とする重合体ブロックよりなるブロック共量合体 (A) が100~20重量%と、1個のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと 1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックよりなり、その分子量がブロック共重合体 (A) の1/3~2/3に相当するブロック共重合体 (B) が0~80重量%よりなるブロック共重合体組成物 (C) において、

(I) モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体 ブロックの分子量分布が、GPCで得られたクロマトグラムのピークの高さ(H)と半値幅(W)の比(H/W)で $5\sim20$ であり、(2) モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量(BS)が10重量%以上48重量%未満であり、且つ(3) 重量平均分子量(Mw)が10万 $\sim50$ 万である、ことを特徴とするブロック共重合体組成物。

【請求項2】 (I) 全結合アルケニル芳香族化合物の含有量(TS)からモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量(BS)を差し引いたアルケニル芳香族化合物の含有量(TS-BS)が2~30重量%であることを特徴とする、請求項1記載のブロック共重合体組成物。

【請求項3】 少なくとも2個のモノアルケニル芳香族 化合物を主体とする重合体ブロックと、少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックよりなるブロック共量合体(A)が98~20重量%と、1個のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックよりなり、その分子量がブロック共重合体(A)の1/3~2/3に相当するブロック共重合体(B)が2~80重量%よりなるブロック共重合体組成物(C)において、

(I) モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体 ブロックの分子量分布が、GPCで得られたクロマトグラムのピークの高さ(H)と半値幅(W)の比(H/W)で  $5\sim20$ であり、(2) モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量(BS)が 10重量%以上 48重量%未満であり、且つ(3) 重量平均分子量(Mw)が 10万~50万である、ことを特徴 40とするブロック共重合体組成物。

【請求項4】 (I) 全結合アルケニル芳香族化合物の含有量(TS)が10~50重量%、(2) ブロックスチレンのピーク分子量が5000~50、000、(3)

ビニル含量が  $8\% \sim 7.0\%$ 、(4) 静的熱機械分析 (TMA) で測定したブロック共重合体の軟化温度が、 $8.0\% \sim 1.3.0\%$ であることを特徴とする請求項  $1 \sim 3$  のいずれかに記載のブロック共重合体組成物。

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載のブロック共量合体が2~30重量部とアスファルトが70~9

8重量部とからなることを特徴とする、アスファルト組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、モノアルケニル芳香族 化合物一共役ジエンーブロック共重合体組成物に関する ものである。特に、本発明は、特定の構造を有するアス ファルト改質用のブロック共重合体組成物、及びこのブ ロック共重合体組成物を改質剤とする、高い軟化点、優 10 れた伸度を有し、さらに機械的強度などの物性と加工性 とのバランスに優れ、さらには貯蔵安定性に優れたアス ファルト組成物、例えば排水舗装用に適したアスファル ト組成物を提供する。

#### [0002]

20

【従来の技術】従来、アスファルト組成物は、道路舗 装、防水シート、遮音シート、ルーフイング等の用途に 広く使用されている。その際、アスファルトに種々のポ リマーを添加して、その性質を改良しようとする試みが 多くなされている。そのポリマーの具体例としては、エ チレン一酢酸ビニル共重合体、エチレンーエチルアクリ レート共重合体、ゴムラテックス、ブタジエンとビニル 芳香族炭化水素とからなるブロック共重合体等が使用さ れている。しかしながら、エチレン一酢酸ビニル共重合 体、エチレンーエチルアクリレート共重合体の場合は、 アスフアルト組成物の低温特性が劣り、冬場のひび割れ 等が発生して好ましくない。また、伸度特性も劣り、そ のために粘結力 (テナシティー) も劣ることから、特に 道路舗装の場合には骨材の把握特性に劣る。また、ゴム ラテックスの場合は、ラテックス中の水を蒸発させるた めに、余分な加熱が必要であるなどの経済的或いはプロ セス上の問題がある。

【0003】また近年、道路通行車両の増大、或いは高 速化といった事情に伴って、重交通路や高速路のために より優れた強度、耐磨耗性の保持という要求があり、さ らには排水性改良や騒音低減化を目的として、空隙率の 高い舗装道路を施工するために高性能のアスファルト組 成物(排水舗装用アスファルトバインダー)の要求も高 まり、より高い軟化点やタフネス、テナシティーなどの 機械的強度が必要とされている。さらには、石油精製に おける精製度向上に伴うストレートアスファルトの品質 低下によるアスファルト組成物の性能低下、さらにはア スファルト組成物の長期保存による貯蔵時の安定性など いくつかの新らたな問題が出てきた。貯蔵時の安定性と は、その性能、例えば軟化点が全体に低下したり、また 上層と下層でその性能に差が出る相分離等の現象が見ら れるということである。このような現象は、これまで解 決されておらず、大きな問題になっている。

【0004】これらの問題を解決するために、例えば上記ブロック共重合体の分子量を上げることにより改良す 50 ることが試みられた。しかし、単純に分子量を上げるだ けでは、機械強度は改良されるものの、溶融粘度が高くなり、道路舗装等の加工性が著しく犠牲になる等の問題があった。また貯蔵安定性については分子量を上げると大幅に安定性が低下し、まったく改善の効果は見られない。より高い軟化点を持ったより高性能のアスファルト組成物として、或る特定の分子構造を持つブロック共重合体を添加したアスファルト組成物が提案されている(特開平6-041439号公報)。

【0005】この組成物は、高い軟化点と針入度、伸度、優れた耐寒性能、加工性を合わせ持つ組成物であったが、やはり貯蔵安定性については改善されず、貯蔵安定性が必要となる用途には使用できない。このように、従来の各ポリマーを添加したアスファルト組成物は、その特性として必要な高い軟化点、針入度、伸度や、加工性との高度なバランスを同時に満足し、さらに優れた貯蔵安定性を持ったものは存在せず、このようなアスファルト組成物の強い要求がある。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような 従来のアスファルト組成物が有する課題を解決し、高い 軟化点と伸度、機械的強度等の物性と、加工性との高度 なバランスに優れ、なおかつ、優れた貯蔵安定性を持っ たアスファルト組成物、及びこのアスファルト組成物を 提供するためのアスファルト改質剤としてのブロック共 重合体を提供することを目的とする。

#### [0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の性能を有するアスファルト組成物を開発するために、鋭意検討を重ねた結果、或る非常に限定された特定の範囲の構造を有するアルケニル芳香族化合物と共役ジエンとのブロック共重合体が、特定された範囲で含有されてなるアスファルト組成物により非常に優れた性能を示し、本目的が達成されることを見出し、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は;

切 少なくとも2個のモノアルケニル芳香族化合物を主 体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン を主体とする重合体ブロックよりなるブロック共量合体 (A) が100~20重量%と、1個のモノアルケニル 芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと1個の共役 ジエンを主体とする重合体ブロックよりなり、その分子 量がブロック共重合体(A)の1/3~2/3に相当す るブロック共重合体(B)が0~80重量%よりなるブ ロック共重合体組成物(C)において、(I) モノアル ケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの分子 量分布が、GPCで得られたクロマトグラムのピークの 高さ(H)と半値幅(W)の比(H/W)で5~20で あり、(2) モノアルケニル芳香族化合物を主体とする 重合体ブロックの含有量(BS)が10重量%以上48 重量%未満であり、且つ(3) 重量平均分子量(Mw) が10万~50万である、ブロック共重合体組成物を提 50

供する。また、

② (I) 全結合アルケニル芳香族化合物の含有量(TS)からモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量(BS)を差し引いたアルケニル芳香族化合物の含有量(TS-BS)が2~30重量%である点にも特徴を有する。また、

4

【0008】 ② 少なくとも2個のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックよりなるブロック共量合体(A)が98~20重量%と、1個のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックよりなり、その分子量がブロック共重合体(A)の1/3~2/3に相当するブロック共重合体(B)が2~80重量%よりなるブロック共重合体組成物(C)において、(I) モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体

ブロックの分子量分布が、GPCで得られたクロマトグラムのピークの高さ(H)と半値幅(W)の比(H/W)で5~20であり、(2) モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量(BS)が10重量%以上48重量%未満であり、且つ(3) 重量平均分子量(Mw)が10万~50万である、ブロック共重合体組成物を提供する。また、

④ (I) 全結合アルケニル芳香族化合物の含有量(TS)が10~50重量%、(2) ブロックスチレンのピーク分子量が5000~50、000、(3) ビニル含量が8%~70%、(4) 静的熱機械分析(TMA)で測定したブロック共重合体の軟化温度が、80℃~130℃である、①~③のいずれかに記載のブロック共重合体組成物を提供する。また、

**⑤ ①**~**②**のいずれかに記載のブロック共量合体が2~30重量部とアスファルトが70~98重量部とからなる、アスファルト組成物を提供する。

【0009】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明 を構成する(A)成分は、少なくとも2個のモノアルケ ニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと少なく とも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックとか らなるブロック共重合体である。モノアルケニル芳香族 化合物を主体とする重合体ブロックとは、モノアルケニ ル芳香族化合物を50重量%以上含有する、実質的にモ ノアルケニル芳香族化合物を主成分とする重合体ブロッ クである。また、共役ジエンを主体とする重合体ブロッ クとは、共役ジエンを50重量%以上含有する、実質的 に共役ジエンを主成分とする重合体ブロックである。本 発明を横成するブロック共重合体組成物中のモノアルケ ニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、Pーメチ ルスチレン、第三級ブチルスチレン、αーメチルスチレ ン、1,1ージフェニルエチレンなどの単量体が挙げら れ、中でもスチレンが好ましい。これらの単量体は、単 独でも2種以上の併用でもよい。一方、共役ジエンとし

ては、例えば1, 3 ーブタジエン、イソプレン、2, 3 ージメチルー1, 3 ーブタジエン、ピペリレン、3 ーブタジエン、フェニルー1, 3 ーブタジエンなどの単量体が挙げられ、中でも1, 3 ーブタジエン及びイソプレンが好ましい。これらの単量体は、単独でも2種以上の併用でもよい。

【0010】また、本発明を構成する(B)成分は、1 個のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブ ロックと、1個の共役ジエンを主体とする共重合体ブロ ックとからなるブロック共重合体である。モノアルケニ ル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックとは、モノ アルケニル芳香族化合物を50重量%以上含有する、実 質的にモノアルケニル芳香族化合物を主成分とする重合 体ブロックである。また、共役ジェンを主体とする重合 体ブロックとは、共役ジエンを50重量%以上含有す る、実質的に共役ジエンを主成分とする重合体ブロック である。モノアルケニル芳香族化合物としては、例えば スチレン、Pーメチルスチレン、第三級ブチルスチレ ン、αーメチルスチレン、1,1-ジフェニルエチレン などの単量体が挙げられ、中でもスチレンが好ましい。 これらの単量体は、単独でも2種以上の併用でもよい。 一方、共役ジエンとしては、例えば1,3ーブタジエ ン、イソプレン、2、3ージメチルー1、3ーブタジエ ン、ピペリレン、3-ブチルー1,3-オクタジエン、 フェニルー1, 3ーブタジエンなどの単量体が挙げら れ、中でも1.3ーブタジエン及びイソプレンが好まし い。これらの単量体は、単独でも2種以上の併用でもよ V.

【0011】(B)成分のゲルパーミェーションクロマ トグラフィー(GPC)で測定されるピーク分子量は、 (A) 成分と同様にして測定されるピーク分子量の1/ 3~2/3の範囲である。この範囲外、即ち1/3未満 の場合には、溶融粘度が低くなり加工性は優れるもの の、凝集力や軟化点の点で劣り、また伸度も劣ったもの となる。また、2/3を越える場合、軟化点は高くなる ものの、アスファルト組成物の溶融粘度が高くなって加 工性の点で好ましくない。本発明の(B)成分は実質的 に、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブ ロックと、共役ジエンを主体とする共重合体ブロックの 2つのブロックからなっている。3つ以上のブロックが 結合されていると、モノアルケニル芳香族化合物の凝集 力が低下し目的の性能を発現しない。3つ以上のブロッ クが性能劣化を引き起こさない程度に、(例えば低分子 量のブロックとして)結合しているのは構わない。

【0012】本発明のブロック共重合体組成物中における( $\Lambda$ )成分の含有量は $100\sim20$ 重量%、(B)成分が80 質量%を越えた場合、軟化点、タフテナ等が極端に低下する。好ましい範囲は(B)成分の含有量についていえば、60重量%以下、さらに好ましくは 40 軍量%以下 50 い範囲は、モノアルケニル芳香族炭化水素が  $15\sim45$ 

である。本発明のブロック共重合体組成物中における (A)成分の含有量は、場合により98~20重量%、 (B)成分の含有量でいえば2~80重量%であるとき

に、特に(B)成分の効果が良好に発揮される。(B)成分の含有量が 2%未満の場合、(B)成分の効果はあまり発現されず、また 80重量%を越えた場合、軟化点、タフテナ等が低下する。好ましい範囲を(B)成分の含有量についていえば、 $5\sim60$ 重量%、さらに好ましくは  $10\sim40$ 重量%である。

【0013】本発明を構成するブロック共重合体組成物 中のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブ ロックの分子量分布が、GPCで得られたクロマトグラ ムのピークの高さ(H)と半値幅(W)の比(H/W) で5~20である事が必要である。このH/Wが5未満 の場合、分子量分布が広くなり該重合体ブロックの凝集 力が十分に上がらず、軟化点やタフテナ等の性能が十分 発揮されない。また、H/Wが20より大きい場合、分 子量分布が狭くなり該重合体ブロックの凝集力が上がり すぎて、アスファルト等に対する溶解速度が遅くなった り、溶解後の品質の安定が十分でなくなる場合がある。 望ましいH/Wの値は7~19、さらに望ましくは9~ 17である。本発明を構成するブロック共重合体組成物 中のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブ ロックの含有量(BS)は10重量%以上、48重量% 未満である事が必要である。BSが10重量%未満の場 合、モノアルケニル芳香族化合物重合体ブロックの凝集 力が充分に得られず、軟化点やタフネス・テナシティー が不足する場合がある。また、BSが48重量%以上の 場合は、アスファルト組成物にした時に相分離や軟化点 の経時変化が起こる場合がある。より好ましい範囲は1 3~45重量%、さらにより好ましくは15~40重量

【0014】本発明中のブロック共重合体組成物の分子 量は、重量平均分子量で10万~50万であることが必 要である。10万より低い場合はアスファルト組成物の 軟化点、タフテナなどの性能が不十分になり、また50 万よりも高い場合はブロック共重合体のアスファルトへ の溶解性が劣る。好ましい範囲は12万~50万、さら に好ましくは14万~30万である。本発明のブロック 共重合体中におけるモノアルケニル芳香族炭化水素の含 有量は10~50%である事が望ましい。モノアルケニ ル芳香族炭化水素の含有量が10%未満の場合、モノア ルケニル芳香族炭化水素重合体ブロックの凝集力が不足 し、タフネス・テナシティー等の機械強度に劣る。ま た、50%を越える場合は、貯蔵安定性が大幅に悪くな り望ましくない。また、アスファルト配合物を製造する 際に、アスファルト中への溶解分散時間が長くなり、加 工性が困難となって望ましくない。さらには、アスファ ルト配合物の低温特性が悪化し、望ましくない。好まし

(5)

重量%、さらに好ましくは20~40重量%である。

7

【0015】本発明のブロック共重合体中における全結合アルケニル芳香族化合物の含有量(TS)からモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量(BS)を差し引いたアルケニル芳香族化合物の含有量(TS-BS)が $2\sim30$ 重量%である事が望ましい。(TS-BS)が2重量%よりも低い場合、貯蔵安定性が十分でない。また、(TS-BS)が30重量%よりも多い場合、軟化点やタフテナなどの改質効果が十分でなくなる。望ましくは $3\sim20$ 重量%、さらに望ましくは $5\sim18$ 重量%である。

【0016】本発明のブロック共重合体中には、モノマ ー単位で1~8個連なったアルケニル芳香族化合物のモ ノマー連鎖を全アルケニル芳香族化合物中の3~40重 量%の割合で含有していると好ましい。3重量%未満で は本発明の目的である貯蔵安定性の効果が十分満足する までには期待できない。また、40重量%よりも多い場 合には、軟化点などの性能が低下する傾向にある。望ま しい範囲は、5~35%、さらに望ましくは9~30% である。この、モノマー単位で1~8個連なったアルケ ニル芳香族化合物のモノマー連鎖は、実質的に共役ジエ ンを主体とするブロック中に形成される。例えば、共役 ジエンを主体とするブロックを重合する際に、共役ジエ ンを反応容器に仕込んだ後、徐々にモノアルケニル芳香 族化合物を添加していくか、又は場合によりランダム化 剤の存在下、共役ジエンとアルケニル芳香族化合物を同 時に反応容器に仕込み、場合によりさらに共役ジエンを 追添しながら、重合することにより、共役ジエンを主体 とするブロック重合体ブロックに、モノマー単位で1~ 8個連なったアルケニル芳香族化合物のモノマー連鎖が 形成される。

【0017】本発明中のブロック共重合体(A)の、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックのピーク分子量は、5,000~50,000であることが望ましい。5,000より低い場合はアスファルト組成物の軟化点、タフテナなどの性能が不十分になり、また50,000よりも高い場合はブロック共重合体のアスファルトへの溶解性、さらには貯蔵時の安定性が劣る。好ましい範囲は7,000~40,000、さらに好ましくは9,000~30,000である。

【0018】また、本発明のブロック共重合体中における共役ジエン重合体ブロック中のビニル結合含有量は8重量%より大きく、70重量%以下である。ビニル結合含率が70重量%を越えると、ブロック共重合体の熱安定性は劣り好ましくないし、また、アスファルト組成物の低温特性も劣ったものとなる。また、8重量%未満では軟化点が劣り好ましくない。好ましい範囲は、ビニル結合含率が15~60重量%、より好ましくは20~50重量%である。

【0019】更に、本発明のブロック共重合体組成物の 50

静的熱機械試験機(TMA)で計られる軟化温度は80~130℃であることが望ましい。軟化温度が80℃未満の場合、凝集力に乏しく、アスファルト組成物の高い軟化点が発現せず、またタフネス・テナシティーにも劣る。一方、軟化温度が130℃を越える場合、アスファルト組成物の溶融粘度が高くなりすぎ、アスファルトとの分散相溶性が悪くなって、好ましい物性効果を発現できない。好ましい範囲は85~125℃、さらに好ましくは90~120℃である。

【0020】本発明は、アスファルト改質用のブロック共重合体組成物及び、これを用いて改質したアスファルト組成物を開示しているが、このとき成分(A)成分及び(B)よりなるアスファルト改質用ブロック共重合体が2~15重量部とアスファルト85~97重量部とが含有される場合に、アスファルト組成物の効果が有効に発現される。アスファルト組成物中における共重合体の配合量が2重量部未満の場合は、満足なアスファルト改質効果を得ることができない。また、15重量部を越えて配合した場合、アスファルト組成物の溶融粘度が高くなって、加工性が損なわれるばかりか、経済的にも不利である。より好ましくは、共重合体が4~12重量部、アスファルトが88~96重量部配合されてなる場合である。

【0021】本発明で使用されるアスファルトは、特に制限されるものでなく、慣用されているアスファルト、例えば、ストレートアスファルト、(セミ)ブローンアスファルト及びこれらの混合物などが挙げられる。好適には、針入度  $40\sim120$ のストレートアスファルト、針入度  $10\sim30$ のブローンアスファルト及びこれらの混合物が挙げられる。

【0022】本発明を構成する(A)成分は、例えば不 活性炭化水素溶媒中で、有機リチウム化合物を重合開始 剤としてスチレンを重合させてスチレン重合体ブロック を形成し、次いで、ブタジエンを重合させブタジエン重 合体ブロックを形成し、又は場合によりブタジエンを重 合させながらスチレンを徐々に添加していき重合させる 方法;またはブタジエン/スチレンの混合物を重合させ る方法;場合により極性化合物存在下で行う前記方法; 場合により共役ジエンを追添する前記方法等によりブタ 40 ジエンースチレン共重合体ブロックを形成し、さらに再 度スチレンを重合させ、場合により、さらに上記操作を 繰り返すことにより得られる。このとき、GPCにおけ るピーク分子量が、標準ポリスチレン換算で5万~50 万の範囲になるように、有機リチウム化合物量を制御し 調製される。ブタジエンースチレン共重合体ブロックを 形成する場合、上記に方法によりモノマー単位で1~8 個連なったアルケニル芳香族化合物のモノマー連鎖は、 実質的に共役ジエンを主体とするブロック中に形成され

【0023】また、場合により本発明を構成する(B)

も可能である。

成分は、例えば不活性炭化水素溶媒中で、有機リチウム 化合物を重合開始剤としてスチレンを重合させてスチレ ン重合体ブロックを形成し、次いで、ブタジエンを重合 させブタジエン重合体ブロックを形成し、又は場合によ りブタジエンを重合させながらスチレンを徐々に添加し ていき重合させる方法;またはブタジエン/スチレンの 混合物を重合させる方法;場合により極性化合物存在下 で行う前記方法;場合により共役ジエンを追添する前記 方法等によりブタジエンースチレン共重合体ブロックを 形成し、さらに再度スチレンを重合させ、場合により、 さらに上記操作を繰り返すことにより得られる。このと きGPCにおけるピーク分子量が(A)成分のピーク分 子量の1/3~2/3倍の範囲になるように、有機リチ ウム化合物量を制御し調製される。ブタジエンースチレ ン共重合体ブロックを形成する場合、上記に方法により モノマー単位で1~8個連なったアルケニル芳香族化合 物のモノマー連鎖は、実質的に共役ジエンを主体とする ブロック中に形成される。

【0024】(A)成分及び(B)成分は、反応終了後、水、アルコール、酸などを添加して活性種を失活させ、場合により各成分の溶液を所定の組成でブレンドした後、例えばスチームストリッピングなどを行って得ることができる。本発明を構成する(A)成分および

(B) 成分からなるブロック共重合体は、上記とは別の手法によっても得ることができる。即ち、上記と同様な手法で、(B) 成分を重合した後重合系内に、適当なカップリング剤を有機リチウム化合物に対して、所定量添加することにより得られる共重合体生成物を(A) 成分とし、同一反応系内で所期の組成物を得る。この手法を用いると、(A) 成分のピーク分子量は(B) 成分のピーク分子量の整数倍に限定されるが、上記の方法に比べ工業的に有利である。

【0025】カップリング剤としては、好ましくは2官能性カップリング剤が使用される。そのようなものとしては、例えばジクロルジメチルシラン、フェニルメチルジクロロシランのようなハロゲン化ケイ素化合物;ジメチルジメトキシシランのようなアルコキシケイ素化合物;ジクロルジメチルスズのようなスズ化合物;安息香酸メチルのようなエステル化合物;ジビニルベンゼンなどのようなビニルアレン類;そして2官能性のエポキシ化合物などがある。

【0026】本発明を構成するブロック共重合体組成物 メチルー6-t-ブロックの分子量分布は、いくつかの方法により制御する 2, 4-ビス〔4-エチロックの分子量分布は、いくつかの方法により制御する 2, 4-ビス〔4-エチー 2 中ができる。例えば、正合触媒をゆっくりと添加して重合を開始することにより分子量分布を広げる方法;正合 下ロキシー5-メチー アクリレート、2 ではる方法などがある。一般に、有機リチウム触媒は非極性溶媒中では会合しており、重合開始反応はこの会合 50

の解離速度が律速となる場合がある。これは、例えば会合が強いノルマルブチルリチウムをシクロヘキサン中で重合触媒として使用した場合であり、このような状況下で極性化合物を微量添加し会合度および解離速度を制御することによりブロックの分子量分布を制御することができる。

【0027】また、ブロック共重合体(A)、及び (B) 中の共役ジエンを主体とするブロックを重合する 際に、ランダム化剤として極性化合物を添加することに より共役ジエンブロック中のモノアルケニル芳香族化合 物のランダム性を調整する事が可能である。例えば、エ ーテル類や第三級アミン類など、具体的にはエチレング リコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、αー メトキシテトラヒドロフラン、N, N, N', N'-テ トラメチルエチレンジアミンなどが、好ましくはテトラ ヒドロフランやN, N, N', N'ーテトラメチルエチ レンジアミンを使用することが出来る。そのような極性 化合物は、例えば有機リチウム化合物を開始剤として重 合体を得る際に、nーヘキサン、シクロヘキサン、ベン ゼン、トルエン、オクタンなどの不活性炭化水素溶媒中 に少量添加させることにより、使用することが出来る。 また、ブタジエン/スチレン混合物のかわりに、スチレ ンをまず仕込み、ブタジエンを徐々に添加する方法によ

【0028】さらに、ビニル結合含有量は、例えば有機リチウム化合物を開始剤として重合体を得る際に、nーヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、オクタンなどの不活性炭化水素溶媒中にエーテル類や第三級アミン類などの極性化合物、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、αーメトキシテトラヒドロフラン、N, N, N', N'ーテトラメチルエチレンジアミンなど、好ましくはテトラヒドロフランやN, N, N', N'ーテトラメチルエチレンジアミンなどを使用することにより調整が出来る。

り、ブタジエンとスチレンのランダム性を調整すること

【0029】本発明の組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、光安定剤などの安定剤を添加することもできる。該安定剤としては、例えば2,6ージーtーブチルー4ーメチルフェノール、n-オクタデシルー3-(4'-ヒドロキシー3',5'-ジーt-ブチルフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレンビス(4ーメチルー6ーtーブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4ーエチルー6ーtーブチルフェノール)、2,4ービス〔(オクチルチオ)メチル〕<math>-0-クレゾール、2-t-プチルー6-(3-t-プチル-2-ヒドロキシー5-メチルペンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4ージーtーアミルー6-〔1ー(3,5-ジーtーアミルー2-ヒドロキシフェニル)エチル〕フェニルアクリレートなどのヒンダードフェノール系酸化防止剤;

【0030】ジラウリルチオジプロビオネート、ラウリ ルステアリルチオジプロピオネートペンタエリスリトー ルーテトラキス (β-ラウリルチオプロピオネート) な どのイオウ系酸化防止剤;トリス(ノニルフェニル)ホ スファイト、トリス(2. 4 ージー t ーブチルフェニ ル)ホスファイトなどのリン系酸化防止剤などを挙げる ことができる。また、光安定剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシー5'-メチルフェニル)ペンゾト リアゾール、2-(2'-ヒドロキシー3', 5'-t ーブチルフェニル)ペンゾトリアゾール、2ー(2'ー ヒドロキシー3', 5'ージーtーブチルフェニル)ー 5-クロロペンゾトリアゾールなどのペンゾトリアゾー ル系紫外線吸収剤や2-ヒドロキシー4-メトキシペン ゾフェノンなどのペンゾフェノン系紫外線吸収剤、ある いはヒンダードアミン系光安定剤などを挙げることがで きる。

【0031】上記安定剤以外に、本発明の組成物には、 必要により従来アスファルト組成物に慣用されている各 種添加剤、例えばシリカ、タルク、炭酸カルシウム、鉱 物質粉末、ガラス繊維などの充填剤や補強剤、鉱物質の 骨材、顔料あるいはパラフィン系、ナフテン系及びアロ マ系のプロセスオイルなどの軟化剤、クマロンインデン 樹脂、テルペン樹脂などの粘着付与性樹脂、アゾジカル ボンアミドなどの発泡剤、アタクチックポリプロビレ ン、エチレンーエチルアクリレート共重合体などのポリ オレフィン系又は低分子量のビニル芳香族系熱可塑性樹 脂;天然ゴム;ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴ ム、スチレンーブタジエンゴム、エチレンープロピレン ゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、イソプレンー イソブチレンゴム、ポリペンテナマーゴム、及び本発明 以外のスチレンーブタジエン系ブロック共重合体、スチ レンーイソプレン系ブロック共重合体などの合成ゴムを 添加しても良い。

【0032】特に、道路舗装用として用いられる場合に は、通常該アスファルト組成物は、鉱物質の石、砂、ス ラグなどの骨材と混合して使用される。本発明のアスフ アルト組成物を混合する方法は時に限定されるものでな く、所望により前記の各種添加剤を、例えばロール、ニ ーダー、バンバリーミキサー、押出機などにより加熱溶 融混練することにより調製することができる。

#### [0033]

【作用】本発明の組成物により達成される効果は、優れ た性能を持つアスファルト組成物を提供するにあたり、 特にアスファルト組成物の貯蔵安定性と、溶解性、諸特 性のバランスを大幅に改善した点にある。従来のアスフ アルト組成物の諸特性は、昨今の要求、即ち交通量の増 大にともなう耐久性向上や空隙率を大きくする排水性・ 騒音吸収性の付与などに対しては十分ではなかった。ま た、上記の耐久性や空隙率向上のための改良を加えたも のもあるが、これらは貯蔵安定性が悪く問題となってい 50 け、面積比を組成比とした。片方のピークがショルダー

た。例えばスチレンーブタジエンブロック共重合体にお いて分子量を上げたり、スチレンブロック中のスチレン 含量上げてスチレンブロックの凝集力を上げたりする事 により、耐久性や初期の物理性能は改善される。しか し、いずれもブロック共重合体とアスファルトとの相溶 性が低下し貯蔵安定性は大幅に悪くなる。また、分子量 やスチレン含量を下げると、逆に貯蔵安定性は改善され るが耐久性や初期の物理性能が不十分であった。これら のバランスを取ることも試みられたが満足のいく結果は 得られなかった。本発明による大きな作用は、耐久性や 初期の物理性能と、貯蔵安定性という2者の相反する要 求性能のバランスを大幅に改良させ、2者の要求を同時 に満足させた事にある。

12

【0034】以下、実施例によって本発明を説明する が、これらの実施例は本発明を限定するものでない。な お、各種測定は下記の方法に従った。

- ブロック共重合体組成物の物性測定;
- (i) 全スチレン含量:紫外線分光光度計(日立UV200) を用いて、262nmの吸収強度より算出した。
- (ii)ブロックスチレン含量:四酸化オスミウムとtーブ チルハイドロパーオキシドによる酸化分解法〔「ジャー ナル・オブ・ポリマー・サイエンス」第1巻、第429頁 (1946年) に記載〕に従ってスチレン重合体ブロック (ブロックスチレン、BS)を得た。スチレン重合体ブ ロックの含量の測定は、紫外線分光光度計(日立W 20 0)を用いて、262nmの吸収強度より算出した。
- (iii) ブタジエンブロック部のビニル含量:赤外線分光 光度計 (パーキンエルマー製モデル1710) を用いて測定 し、ハンプトン法(「Analytical Che m. 、21、943 ('43)」に記載)により測定し た。
- (i v) 静的熱機械分析: 熱機械分析装置(島津製作所 (株) 製、TMA-40) を使用し、ブロック共重合体 を2mm厚に圧縮成形したシートをピン径0.5φmmの 円柱状先端を持つ石英棒を検出棒に用いて、針入度法に よって温度変化を測定し、針入度が急激に変化する温度 を外押して求め、図1に示すように軟化温度とした(荷 重10g、昇温速度5℃/分)。

【0035】(v)ピーク分子量、及び(A)成分と (B) 成分の組成比:GPC 〔装置は、ウォーターズ製で 40 あり、カラムは、デュポン製のZORBAX PSM1000ーSを 2本とPSM 60-Sの計3本の組合せである。溶媒にはテト ラヒドロフランを用い、測定条件は、温度35℃、流速 0. 7ml/分、試料濃度0. 1重量%、注入量50 μ l であ る〕のクロマトグラムより、ピーク分子量及び組成比を 求めた。組成比はクロマトグラムの面積比より計算し た。各成分が完全に分離できる場合はそれぞれの面積比 を組成比とした。二つのピークがつながって谷を持つ場 合、谷の部分の底、即ちクロマト曲線の極小値で切り分

になる場合、即ちクロマト曲線が極小値を持たない場合、クロマト曲線の変曲点で切り、面積比を組成比とした。

13

【0036】(vi)スチレン連鎖:スチレン連鎖は、農工大田中教授等によって開発されたオゾン分解による方法(高分子学会予稿集、第29卷7号2055ページ)に準拠して測定を行った。

(vii)スチレン重合体ブロックのピーク分子量、及びH/W:スチレン重合体ブロックのピーク分子量は、ブロックスチレン含量(ii)により得られたサンプルを、GPC [装置は、ウォーターズ製であり、カラムは、昭和電工製のShodex K-803,802,801を各1本の組合せである。溶媒にはクロロホルムを用い、測定条件は、温度35 $^{\circ}$ C、流速1.0 $^{\circ}$ lll/分、試料濃度0,0.5 $^{\circ}$ 10 $^{\circ}$ 1 である]を用いて測定した。また、得られたクロマトグラムより、横軸に分子量(対数表示)、縦軸に正規化した(クロマトグラム全体の面積を100とした)相対比でプロットして、ピークの高さをH、ピークの半値幅をWとして計算した。

【0037】(B) アスファルト組成物の物性測定: (i) 溶融粘度:180℃でブルックフィールド型粘度計に より測定した。

(ii)タフネス、テナシティ: 舗装工事に関する試験方法\* **化 1** 

\* (日本道路建設業協会編)に準じて測定した。

(iii) 伸度、進入度、軟化点: JIS-K 2207に準拠して 測定した。

#### (iv)相分離

(8)

アスファルト組成物を、直径5.5cm、長さ13cmの円筒形の容器に入れて180℃×3日間放置した後の、上層部、下層部の軟化点を測定し、上下層の軟化点の温度差で評価した。

【0038】(実施例1)ジャケットと攪拌機の付いた 10 10L容ステンレス製反応器を充分窒素置換した後、シ クロヘキサン7000cc、スチレン(第1スチレンと 称す)250gを仕込み、ジャケットに温水を通水して 内容物を約70℃に設定した。この後、nーブチルリチ ウムシクロヘキサン溶液(純分で1.4g)を添加し、 第1スチレンの重合を開始した。第1スチレンが完全に 重合してから、テトラヒドロフラン1.41g、N、 N、N'、N'ーテトラメチルエチレンジアミン0.7 g添加後、ブタジエン(1,3ーブタジエン)700 g、スチレン(第2スチレンと称す)50gを添加し重 20 合を継続し、ブタジエンがほぼ完全に重合してから、下 記化学構造(\*1)を有するカップリング剤を添加し、 カップリングさせた。

【化1】

### (\*1は上記 1、2の 50%/50% 混合物である。)

このカップリング剤添加後に、水0.4gを加えた。第1スチレンを仕込んだ直後より、この間、撹拌機によりブロックスチレンの分子量分布が所定の範囲になるように調整した条件で、系内を連続的に攪拌した。

【0039】この後、ブロック共币合体組成物の溶液を抜き出し、2, 6-ジ-t-ブチルー 1-メチルフェノール 1. <math>9g、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト 1. 2gを添加し、得られた該溶液をスチームストリッピングすることにより溶媒を除去し、引き続き、熱ロール(120°C)により脱水乾燥して、ブロック共重合体を

得た。この操作の条件を表 1 にまとめた。このようにして得られたブロック共重合体組成物をGPCで測定し、低分子主成分を(B)、高分子主成分を(A)とした。その物性値を表 2 に示した。また、該重合体組成物 6 gとストレートアスファルト [ 日本石油(株)製、ストアス60/80] 100 gを、180  $\mathbb{C}$  で 90 分間溶融混練してアスファルト組成物を調製した。そのアスファルト組成物の特性を表 3 に示した。

【0040】(実施例2~8及び比較例1~7)実施例50 2~8及び比較例1~7は、表1に記載した条件以外

(9)

は、実施例1と同様の条件で行った。その結果、得られたブロック共重合体組成物の物性値を表2に示した。また、アスフアルトは実施例1と同じものを用い、アスファルトの配合量、配合方法も実施例1と同等に行った。その結果を表3に示した。

15

#### 【0041】 (実施例9)

(ブロック共重合体成分(A)の製法)ジャケットと攪 拌機の付いた10L容ステンレス製反応器を充分に窒素 置換した後、所定量のシクロヘキサン、スチレン(第1 スチレンと称する)を仕込み、ジャケットに温水を通水 10 し、内容物を約70℃に設定した。この後、nーブチル リチウムシクロヘキサン溶液を所定量添加し、第1スチ レンの重合を開始した。第1スチレンが完全に重合して から、テトラヒドロフラン、N、N、N'、N'ーテト ラメチルエチレンジアミン、ブタジエン(1、3-ブタ ジエン)、スチレン(第2スチレンと称す)を所定量添 加して重合を継続し、ブタジエンが完全に重合してか ら、再度、スチレン(第3スチレンと称する)を所定量 添加して重合を続け、第3スチレンが完全に重合してか ら、水を加えて活性種を完全に失活させた。この間、撹 20 拌機によりブロックスチレンの分子量分布が所定の範囲 になるように調整した条件で、系内を連続的に攪拌し た。この後、2、6-ジーtーブチルー4-メチルフェ ノールとトリス(ノニルフェノール)ホスファイト(シ クロヘキサン溶液)を添加した。この操作の条件を表1 に示した。

#### 【0042】(実施例10)

(ブロック共重合体成分(B)の製法)ジャケットと攪拌機の付いた10L容ステンレス製反応器を充分に窒素置換した後、所定量のシクロヘキサン、スチレン(第1 スチレンと称する)を仕込み、ジャケットに温水を通水し、内容物を約70℃に設定した。この後、nーブチルリチウムシクロヘキサン溶液を所定量添加し、第1スチレンの重合を開始した。第1スチレンが完全に重合してから、、テトラヒドロフラン、N、N、N'、N'ーテ\*

\*トラメチルエチレンジアミン、ブタジエン(1、3一ブタジエン)とスチレン(第2スチレン)を所定量添加して重合を継続し、ブタジエン、第2スチレンが完全に重合してから、水を加えて活性種を完全に失活させた。この間、撹拌機によりブロックスチレンの分子量分布が所定の範囲になるように調整した条件で、系内を連続的に攪拌した。この後、2、6ージーtーブチルー4ーメチルフェノールとトリス(ノニルフェノール)ホスファイト(シクロヘキサン溶液)を添加した。この操作の条件)を表1に示した。

## 【0043】 (実施例11)以上の方法で得られた

(A) 成分及び(B) 成分のポリマー溶液は、所定の組成比となるように、溶液で混合し、得られた該溶液をスチームストリッピングする事により溶媒を除去し、引き続き、熱ロール(120℃)により脱水乾燥して、ブロック共重合体組成物を得た。このブロック共重合体組成物の物性を表2に示した。このようにして得たブロック共重合体組成物を実施例1と同様のアスファルトを用いて、同様に配合量でアスファルト組成物にした。その物性値を表3に示した。

【0044】(実施例12~14)表1に示した条件以外は実施例1と同様な重合を行って、ブロック共重合体組成物を得た。得られたブロック共重合体組成物の物性値を表2に示す。アスファルト組成物は実施例1と同じアスファルトを用い、同じ配合量とした。そのアスファルト組成物の物性を表3に示した。これらの表から、ある特定された範囲の構造のブロック共重合体で改質されたアスファルト組成物は、高い軟化点、高い60℃粘度、優れた伸度、及び高いタフネス、テナシティーを示し、なおかつ貯蔵安定性にも優れていることが分かる。さらに、実施例は比較例に比べて初期軟化点が同等の場合は貯蔵安定性が優れており、また貯蔵安定性が同等の場合は初期の軟化点に優れている事が分かる。

[0045]

【表1】

表 1

30

|            | 実施例   | 実施例 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| No.        | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11  |
| フチルリチウム添加量 | 0.119 | 0.119 | 0.119 | 0.119 | 0.119 | 0.130 | 0.065 | 0.158 | 0.238 | 0.119 |     |
| 第1スチレン     | 20    | 30    | 21    | 20    | 18    | 35    | 19    | 20    | 20    | 20    |     |
| ブタジエン      | 70    | 70    | 70    | 70    | 70    | 60    | 70    | 70    | 70    | 70    |     |
| 第2スチレン     | 10    | 0     | 9     | 10    | 12    | 5     | 11    | 10    | 10    | 10    |     |
| TMEDA      | 0.09  | 0.06  | 0.09  | 0.09  | 0.08  | 0.08  | 0.08  | 0.00  | 0.06  | 0.06  |     |
| カップリング創種   | (+1)  | -     | -     | €—    | DMDAS | *     | なし    | DMDCS |       | _     |     |

|            | 実施例      | 実施例   | 実施例   | 比較例    | 比較例     | 比較例   | 比較例   | 比較例   | 比較例   | 比較例   |
|------------|----------|-------|-------|--------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| No.        | 12       | 13    | 14    | 1      | 2       | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
| ブチルリチウム添加量 | 0.119    | 0.121 | 0.117 | 0.119  | 0.155   | 0.155 | 0.100 | 0.126 | 0.158 | 0.290 |
| 第1スチレン     | 20       | 19    | 19    | 20     | 21      | 21    | 8     | 45    | 6     | 20    |
| ブタジエン      | 70       | 80    | 60    | 70     | 69      | 69    | 92    | 45    | 70    | 70    |
| 第2スチレン     | 10       | 1     | 21    | 10     | 10      | 10    | 0     | 10    | 24    | 10    |
| TMEDA      | 0.12     | 0.08  | 0.08  | 0.09   | 0.08    | 0.13  | 80,0  | 0.08  | 0,08  | 0.08  |
| カップリング剤種   | <b>←</b> | +     | •     | ( * 1) | <b></b> | -     | PMDCS | +     | ļ     | +     |

【0046】 50 【表2】

18

320 0

29.6

19.9

15600

BS

30.0

19000

表 2

39 30.9

21.0

9.9 17000

| 施例   | 実施例   | 実施例   | 実施例  | 実施例   | 実施例   | 実施例   | 実施例   |
|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| 4    | 5     | 6     | 7    | 8     | 9     | 10    | 11    |
| 17.0 | 12.0  | 11,1  | 9.9  | 12.0  | 12.0  | 12,0  | 12.0  |
| 39   | 40    | 39    | 40   | 10    | 30    | 30    | 30    |
| 30.3 | 30.4  | 40.0  | 29.7 | 29.6  | 30.0  | 30.0  | 30.0  |
| 9.7  | 18.0  | 35.0  | 19.3 | 19.9  | 20.0  | 20.0  | 20.0  |
| 0.6  | 12.4  | 5.0   | 10.4 | 9.7   | 10.0  | 10.0  | 10.0  |
| 5500 | 13700 | 22300 | 9700 | 15800 | 16000 | 16000 | 16000 |
|      |       |       |      |       |       |       |       |

| Mw        | 230   | 210   | 230   | 230   | 230   | 160   | 170   | 230   | 320   | 120  | 240   |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| A%        | 20    | 27    | 20    | 20    | 30    | 30    | 0     | 20    | 0     | 100  | 30    |
| B分子量/A分子量 | 1/2   | 1/2   | 1/2   | 1/2   | 1/2   | 1/2   | 1/2   | 1/2   | _     | _    | 1/2   |
| TMA軟化温度   | 100.0 | 108.0 | 106.0 | 101.0 | 96.0  | 115.0 | 83.0  | 100.0 | _     | _    | 104.0 |
|           |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |       |
|           | 実施例   | 実施例   | 実施例   |       | 比較例   | 比較例   | 比較例   | 比較例   | 比較例   | 比較例  | 比較例   |
| No.       | 12    | 13    | 14    |       | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6    | 7     |
| BS分布      | 12.6  | 11,0  | 13.5  |       | 4.0   | 22.0  | 12.0  | 12.0  | 12.0  | 12.0 | 12.0  |
| ピニル       | 50    | 40    | 46    |       | 41    | 39    | 75    | 40    | 40    | 40   | 40    |
| TS        | 29.7  | 20.0  | 40.0  |       | 29.6  | 30.9  | 30.9  | 7.0   | 55.0  | 41.0 | 29.6  |
| BS        | 20.3  | 19.5  | 19.3  |       | 19.9  | 21.0  | 21.0  | 7.0   | 45.0  | 6.0  | 20.0  |
| TS-BS     | 9.4   | 0.5   | 20.7  |       | 9.7   | 9.9   | 9.9   | 0.0   | 10.0  | 35.0 | 9.6   |
| BS分子量     | 16200 | 13800 | 16500 |       | 15700 | 17200 | 17500 | 4800  | 22900 | 2400 | 4400  |
| Mw        | 230   | 230   | 230   |       | 230   | 230   | 230   | 500   | 230   | 230  | 80    |
| A%        | 20    | 30    | 30    |       | 20    | 0     | 0     | 20    | 20    | 20   | 20    |
| B分子量/A分子量 | 1/2   | 1/2   | 1/2   |       | 1/2   | 1/2   | 1/2   | 1/2   | 1/2   | 1/2  | 1/2   |
| TMA軟化温度   | 105.0 | 97.0  | 103.0 |       | 101.0 | 107.0 | 109.0 | 73.0  | 125.0 | 65.0 | 68.0  |

## [0047]

\* \*【表3】

|         | 実施例  | 実施例 | 実施例  | 実施例 | 実施例 |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|------|-----|-----|
| No.     | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7    | 8   | 9    | 10  | 11  |
| 180°C粘度 | 268 | 250 | 269 | 270 | 273 | 232 | 278  | 288 |      |     | 260 |
| 軟化点     | 84  | 86  | 85  | 82  | 85  | 87  | 79   | 75  | -    |     | 85  |
| 針入度     | 54  | 50  | 54  | 53  | 53  | 55  | 52   | 45  |      | _   | 55  |
| 15℃伸度   | 132 | 100 | 130 | 126 | 126 | 132 | 126  | 138 | _    |     | 123 |
| タフネス    | 269 | 270 | 264 | 258 | 276 | 380 | 239  | 200 | 4.00 |     | 259 |
| テナシティー  | 182 | 180 | 177 | 174 | 194 | 278 | 154_ | 110 | _    |     | 181 |
| 相分離     | 5   | 9   | В   | 8   | 6   | 11  | 3    | 12  | _    | _   | 6   |

|         | 実施例 | 実施例 | 実施例 | <br>比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 |
|---------|-----|-----|-----|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| No.     | 12  | 13  | 14  | 1       | 2   | .3  | 4   | 5   | 6   | 7   |
| 180°C粘度 | 266 | 255 | 279 | 269     | 278 | 268 | 195 | 278 | 302 | 190 |
| 軟化点     | 89  | 79  | 88  | <br>59  | 87  | 75  | 57  | 80  | 61  | 59  |
| 針入度     | 57  | .55 | 51  | 54      | 53  | 58  | 57  | 45  | 43  | 49  |
| 15°C体度  | 162 | 116 | 131 | 150     | 132 | 180 | 103 | 135 | 91  | 102 |
| タフネス    | 321 | 221 | 323 | 180     | 241 | 329 | 119 | 392 | 170 | 120 |
| テナシティー  | 218 | 147 | 234 | <br>95  | 152 | 215 | 77  | 290 | 160 | 90  |
| 相分離     | 5   | 0   | 9   | 2       | 38  | ゲル化 | 0   | 42  | 5   | 3   |

### [0048]

【発明の効果】本発明のアスファルト組成物は、機械強 度、軟化点、伸度、等の物性に優れ、かつ加工性にも優 れた高度のバランスを有しており、且つ貯蔵安定性にも 優れているので、道路舗装用はもちろん、防水シート、 遮音シート、止水材などの用途に利用でき、その工業的

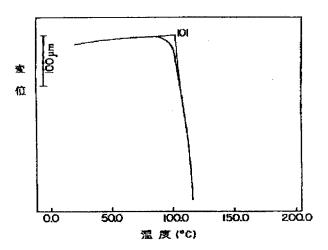
## 意義は大きい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、静的熱機械分析による、本発明のブロ ック共重合体の軟化温度の1例を与える、温度変化と変 位との関係を示すグラフである。

【図1】

图 1



## フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 AG001 BP03X BP03Y FD010 FD020 FD320 FD340 GL00 4J026 HA06 HA26 HA32 HB06 HB15 HB26 HB32 HC06 HC26 HC32 HE01 HE02